# **CATALYST SYSTEM**

Patent number:

WO9940129

Publication date:

1999-08-12

Inventor:

BOHNEN HANS (DE); FRITZE CORNELIA (DE)

Applicant:

TARGOR GMBH (DE);; BOHNEN HANS (DE);; FRITZE

CORNELIA (DE)

Classification:

- international:

C08F10/00; C08F4/649

- european:

C08F10/00

Application number: WO1999EP00725 19990205 Priority number(s): DE19981004970 19980207

Also published as:

EP1053263 (A1) US6482902 (B1)

DE19804970 (A1)

EP1053263 (B1)

Cited documents:

EP0601830 WO9201005

WO9313140

WO9714700 DE19733017

Report a data error here

## Abstract of WO9940129

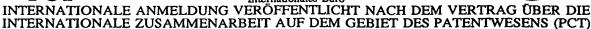
The invention relates to a catalyst system containing metallocene, a cocatalyst which contains an organoboron aluminum compound, and optional additional organometallic compounds. The catalyst system can be advantageously used for the polymerization of olefins, whereby the use of aluminoxanes such as methyl aluminoxane (MAO) which normally must be used in high surplus can be abandoned, and nevertheless a high catalyst activity and a good polymer morphology are achieved.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) (51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08F 10/00, 4/649

A1

- WO 99/40129 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
- (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

eintreffen.

12. August 1999 (12.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/00725

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 1999 (05.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 04 970.6

7. Februar 1998 (07.02.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Grenzstrasse 146, D-47441 Moers (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt (DE).
- (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, GD, IN, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: CATALYST SYSTEM

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM

#### (57) Abstract

The invention relates to a catalyst system containing metallocene, a cocatalyst which contains an organoboron aluminum compound, and optional additional organometallic compounds. The catalyst system can be advantageously used for the polymerization of olefins, whereby the use of aluminoxanes such as methyl aluminoxane (MAO) which normally must be used in high surplus can be abandoned, and nevertheless a high catalyst activity and a good polymer morphology are achieved.

### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem enthaltend Metallocen, Co-Katalysator, der eine Organoboraluminium-Verbindung enthält, Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Co-Katalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PŁ	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien ·		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

# Beschreibung

# Katalysatorsystem

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend Metallocen, Co-Katalysator, Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283). Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet die Möglichkeit MAO-freie Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann, zu erhalten.

Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, Band 113, Seite 3623 beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form LMX<sup>+</sup> XA<sup>-</sup> nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0,520,732 beansprucht.

EP-A-0,558,158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form [R<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup> [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion Cp<sub>2</sub>Zr<sup>+</sup>-(m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-BPh<sub>3</sub><sup>-</sup> ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.US-A-5,348,299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form [R<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup> [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei.

15

25

30

EP-A-0,426,637 nutzt ein Verfahren in dem das Lewis-saure  $CPh_3^+$  Kation zur Abstraktion der Methylgruppe vom Metallzentrum eingesetzt wird. Als schwach koordinierendes Anion fungiert ebenfalls  $B(C_6F_5)_4^-$ .

Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis der oben genannten Borat-Anionen ist in WO-91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brönsted-sauren, quatären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis-pentafluor-phenylborat, auf einem anorganischen Träger, gebildet.

Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert. Nachteil dieses Trägerungsverfahren ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens Physisorbtion an dem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweisen homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat.

20

25

15

5

10

In WO-96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Metallocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.

Es war daher wünschenswert ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor bereits aktiviert ist oder erst im Polymerisationsautoklav aktiviert wird.

30

35

Die Aufgabe bestand darin ein Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymersationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie garantiert. Zudem war ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysatorsystems zu entwickeln,

das es ermöglicht die Aktivierung des Katalysatorsystems wahlweise vor dem

Einschleusen oder aber erst im Polymerisationsautoklav durchzuführen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem sowie dessen Verwendung bei der Polymerisation von Olefinen.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

$$M^2R^3R^4R^5 \tag{I}$$

worin

5

10

15

20

25

30

 $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Halogenaryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  über  $C_2$ - $C_{20}$ -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und  $M^2$  für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

- c) einen Träger,
- d) mindestens eine Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

$$R_i^1 M^3 - O - M^3 R_i^2$$
 (II)

worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, Cィ-C₄₀-Arylalkyl, Cィ-C₄₀-Halogenarylalkyl, Cィ-C₄₀-Alkylaryl, Cィ-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R¹ haben, M³ gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und i und j jeweils eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist, sowie gegebenenfalls

BNSDOCID: <WO\_\_\_9940129A1\_I\_>

e) eine Organometallverbindung der Formel V [M<sup>4</sup>R<sup>6</sup><sub>p</sub>]<sub>k</sub>

(V)

worin

5

10

15

20

25

30

35

M<sup>4</sup> ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

 $R^6$  gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere  $C_1$ - $C_{20}$ - Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Aryl-alkyl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet, p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den Lewis-Basen der Formel (I) um solche bei denen M² für Stickstoff oder Phosphor steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin und Tri(dimethylphenyl)phosphin.

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, ThO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, oder Li<sub>2</sub>O, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid.

Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 150 bis 500 m<sup>2</sup>/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an

Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung eine Organoboraluminiumverbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M³ für Bor oder Aluminium steht.

Die Einheiten der Formel (II )enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

Bevorzugte cokatalytisch wirkende Organoboraluminium-Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (III) und (IV),

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind

20

25

5

10

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

Bei den Organometallverbindungen der Formel (V) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin M<sup>4</sup> für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-

10

15

20

25

30

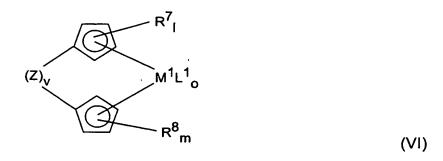
35

Verbindungen der Formel (V) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Trin-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan

Die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallocenverbindungen können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0,632,063 beschrieben, p-Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0,659,758 beschrieben oder p-Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0,661,300 beschrieben.

Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni²+ oder Pd²+ Komplexe), wie sie *bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414* und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co²+ oder Fe²+ Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel VI,



worin

5

10

15

20

25

M<sup>1</sup> ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

 $R^7$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR<sub>3</sub><sup>12</sup> sind, worin R<sup>12</sup> gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  ${\rm C_6-C_{20}-Aryl,\ C_6-C_{10}-Fluoraryl,\ C_6-C_{10}-Aryloxy,\ C_2-C_{10}-Alkenyl,\ C_7-C_{40}-Aryloxy,\ C_{20}-C_{10}-Alkenyl,\ C_{20}-C_{10}-Alkenyl,\ C_{20}-C_{20}-Aryloxy,\ C_{20}-C_{20}-Ary$ Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl sind, oder R<sup>7</sup> sind eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C2-C25-Alkenyl, C3-C15-Alkylalkenyl, C6-C24-Aryl, C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Heteroarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylheteroaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R<sup>7</sup> können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R<sup>7</sup> und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3^{12}$  sind, worin  $R^{12}$  gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl sind, oder  $R^8$  sind eine  $C_1$ - $C_{30}$ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl,  $C_8$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{24}$ -Heteroaryl,  $C_8$ - $C_{25}$ -Alkenyl,  $C_8$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{24}$ -Heteroaryl,  $C_8$ - $C_{10}$ -Arylalkyl, Furyl oder Chinolyl,  $C_7$ - $C_{30}$ -Arylalkyl,

 $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl, fluorhaltiges  $C_7$ - $C_{30}$ -Alkylaryl oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R<sup>8</sup> können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R<sup>8</sup> und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges  $C_4$ - $C_{24}$ -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

- gleich 5 für v = 0, und I gleich 4 für v = 1 ist,
- m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
- L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR⁰, SR⁰, OSiR₃⁰, SiR₃⁰, PR₂⁰ oder NR₂⁰ bedeuten, worin R⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen MR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge, (CH<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Sn, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder 2,2'-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R<sup>7</sup> und/oder R<sup>8</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VI), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring, einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Indenyl-analogen Heterocyclus

30

5

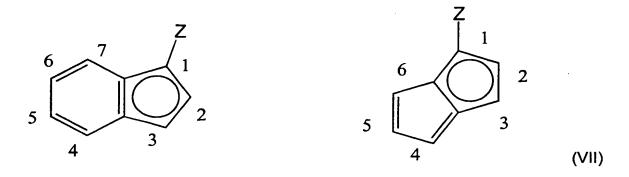
10

15

20

WO 99/40129

oder einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Pentalen-analogen Heterocyclus darstellen.



5

10

15

20

25

30

Die genannten Ringe sind bevorzugt substituiert, insbesondere (gemäß der Nomenklatur in Formel (VII)) in 2-, 4-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten der genannten Ringe zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VI) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
5	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
10	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid					
15	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-					
	oniumdichlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
20	Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
25	1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
	1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid					
30	[4-(η <sup>5</sup> -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η <sup>5</sup> -4,5-tetrahydropentalen)]-					
	dichlorozirconium					
	[4-(η <sup>5</sup> -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η <sup>5</sup> -4,5-					
	tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium					
	[4-(η <sup>5</sup> -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η <sup>5</sup> -4,5-tetrahydropentalen)]-					
35	dichlorozirconium					
	[4- $(\eta^{5}$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^{5}$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan					

- [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- [4- $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- [4- $(\eta^5$ -3=-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
  - 4- $(\eta^5$ -3=-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
  - 4- $(\eta^5$ -3=-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
  - 4- $(\eta^5$ -3=-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
  - 4- $(\eta^5$ -3=-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- (Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan (Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan
  - $(Methylamido)-(tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan \\ (Methylamido)-(tetramethyl-\eta^5-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan \\$
- 20 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
  - Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
  - Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid
  - Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-
- yliden)- $3-\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium
  - Tetrachloro-[2-[bis( $\eta^5$ -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)hexan]dizirkonium
  - Tetrachloro-[1-[bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-( $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-
- yliden)-6- $(\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
  - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

13

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4´-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5

10

15

20

25

30

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 15 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-30 indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid) Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid 35 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid 5 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl 10 Ethylidenbis(2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl)titandimethyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid) Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid) Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid) Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 15 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) 20 zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-30 indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)

35

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-
- indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-
- 20 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)
- 30 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-
- 10 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-
- 20 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)
- 30 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-
- 20 indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
- indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
- 20 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
- 30 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indeny	1)
zirkoniumdichlorid	

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-

20 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10

15

20

25

30

35

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid
- zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)

zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)
- 10 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-
- 30 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-
- 10 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
- 30 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
- indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-nhexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-15 indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenylindenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
- zirkoniumdichlorid 20

indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-eyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-35 indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-
- 10 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-
- 20 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-
- 30 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-5 tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2.5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-15 tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-20 tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-25 tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-

tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-

- tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-
- butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)

  zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-

- 30 butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl)
- 15 zirkoniumdichlorid

10

25

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl)zirkonjumdichlorid 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) 20 zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) 25 zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

35 zirkoniumdichlorid

zirkoniumdichlorid

10

15

20

25

30

35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)

zirkoniumdichlorid

zirkoniumdichlorid

10

15

20

25

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylationalida (Omethylation) Alexandrian (Markettine)

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

35

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-thiapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis-Base der Formel (I) und einer Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (VI) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (V).

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermeterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (V) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer cokatalytisch wirkenden Organoboraluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10

5

10

15

20

25

30

10

15

20

25

30

35

Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (V) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (V) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (VI) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (V) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (VI) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (VI) und einer Organometallverbindung der (V) beträgt 100 : 1 bis 10<sup>-4</sup> :

1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1: 1 bis 10-2: 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (VI) und einer Organometallverbindung der Formel (V). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (VI) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (V) zu dem modifizieten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (VI) beträgt vorzugsweise 10g : 1 μmol bis 10<sup>-2</sup>g : 1 μmol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (VI) zu der geträgerten cokatalytisch wirkenden Organobor-aluminiumverbindung, bestehend aus Einheiten der Formel (II), beträgt 100 : 1 bis 10<sup>-4</sup> : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10<sup>-2</sup> : 1.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

37

Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

10

15

20

5

Bevorzugt werden Olefine der Formel R<sup>α</sup>-CH=CH-R<sup>β</sup> polymerisiert, worin R<sup>α</sup> und R<sup>β</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R<sup>α</sup> und R<sup>β</sup> mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

25

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren  $C_3$ - $C_{20}$ -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren  $C_4$ - $C_{20}$ -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

30

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

35

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das

10

15

20

25

30

35

Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-8</sup>, vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-7</sup> mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol. Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylalumiuniumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem

10

15

20

25

30

35

Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M<sup>1</sup>-Verhältnis klein gewählt werden. Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylanthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben. Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis<sup>®</sup> 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO<sub>2</sub> sowie Dec-1-en oder ASA<sup>®</sup>-3 der Fa. Shell und ARU5R<sup>®</sup> 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel VI) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den

15

20

25

30

35

Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrsthndiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

Beispiel 1: Synthese von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran 10ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei 40°C werden zu dieser Lösung 2,1g Pentafluorphenylboronsäure (10mmol) in 50ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur (RT). Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran in Toluol.

Beispiel 2: Synthese von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan 5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe

Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan in Toluol.

Beispiel 3: Synthese von Bis(phenylboroxy)methylalan 5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 3,32g Bis(phenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, farblose Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Bis(phenylboroxy)methylalan in Toluol.

Beispiel 4: Synthese von Bis(pentafluorphenylboroxy)isobutylalan 10ml Triisobutylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 6,92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenylboroxy)isobutylalan in Toluol.

- Beispiel 5: Trägerung von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran
  2g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml
  Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,63 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben.
  Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50ml der im Beispiel 1
  hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt
  3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan
  gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur
  Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,03g eines schwach blau gefärbten
  Trägermaterials.
- Beispiel 6: Trägerung von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan
  2g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml
  Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben.
  Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 2
  hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt
  3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan
  gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur

5

10

Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01g eines hellila gefärbten Trägermaterials.

Beispiel 7: Trägerung von Bis(phenylboroxy)methylalan 2g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei RT 0.63 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,17g eines schwach gelb gefärbten Trägermaterials.

Beispiel 8: Trägerung von Bis(pentafluorphenylboroxy)isobutylalan 2g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,63 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,22g eines schwach blau gefärbten Trägermaterials.

Beispiel 9: Herstellung des Katalysatorsystems 1
Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5g des im Beispiel 5 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml Trimethylaluminium (TMA) (2M in Toluol, 20 µmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 10: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3ml
Triisobutylaluminium (TIBA) (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt.
Anschließend wird das im Beispiel 9 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20ml

5

10

15

20

25

30

Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 151g Polypropylen-Pulver (PP). Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 26 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 11: Herstellung des Katalysatorsystems 2

Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,43 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml TMA (2M in Toluol, 20 µmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

15

20

25

30

10

5

Beispiel 12: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 11 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 272 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 47 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 13: Herstellung des Katalysatorsystems 3

Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 µmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,43 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 14: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen

PCT/EP99/00725

gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 13 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 214 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 37 kg PP/g Metallocen x h.

10

15

20

25

5

## Beispiel 15: Herstellung des Katalysatorsystems 4

Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 μmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,91 g des im Beispiel 7 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml TMA (2M in Toluol, 20 μmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 16: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 4

Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 15 hergestellte Katalysatorsystem 4 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 166 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 29 kg PP/g Metallocen x h.

30

35

## Beispiel 17: Herstellung des Katalysatorsystems 5

Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 :mol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 8 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml TMA (2M in Toluol, 20 µmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es

resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 18: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 5

Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 17 hergestellte Katalysatorsystem 5 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 258 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 45 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 19: Herstellung des Katalysatorsystems 6
Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 μmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 8 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 20: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 6
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 19 hergestellte Katalysatorsystem 6 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 198 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 34 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 21: Herstellung des Katalysatorsystems 7

Zu 6,3 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (10 μmol) in 3 ml Toluol werden 10 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 μmol)

5

10

25

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

46

gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

5

10

15

20

Beispiel 22: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 7
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 21 hergestellte Katalysatorsystem 7 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 600 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 95 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 23: Trägerung von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan 2g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 2 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft anschließend 4 ml TIBA (1M in Toluol) zu. Nachfolgend wird noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,14g eines weißen Trägermaterials.

25

Beispiel 24: Herstellung des Katalysatorsystems 8 Zu 6,3 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (10 μmol) in 3 ml Toluol werden 10 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 μmol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,48 g des im Beispiel 23 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

35

Beispiel 25: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 8
Ein trockener 2I-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 I flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 24 hergestellte Katalysatorsystem 8 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 640 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 102 kg PP/g Metallocen x h.

## Vergleichsbeispiele:

5

10

15

20

25

30

Beispiel 26: Herstellung des Katalysatorsystems 9
100 mg (0,165 mmol) Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid werden in 7,5 ml 30%-iger MAO-Lösung in Toluol
(Al/Zr=225) und weiteren 7,5 ml Toluol vermischt und 30 Minuten bei
Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 10 g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030,
vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) dazugegeben und weitere 10 Minuten
gerührt. Das Lösemittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt.

Beispiel 27 Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 9
Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird 0,753 g (5,97 mg Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid) des im Beispiel 26 hergestellten Katalysatorsystems 9 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisations-temperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 316 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 53 kg PP/g Metallocen x h.

## Patentansprüche:

- 1. Katalysatorsystem enthaltend
- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I.

 $M^2R^3R^4R^5 \qquad (I)$ 

worin

5

10

20

25

30

 $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Halogenaryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  über  $C_2$ - $C_{20}$ -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und  $M^2$  für ein ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

- 15 c) einen Träger,
  - d) mindestens eine Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

 $R_i^1 M^3 - O - M^3 R_i^2$  (II)

worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, Cȝ-C₄₀-Arylalkyl, Cȝ-C₄₀-Halogenarylalkyl, Cȝ-C₄₀-Alkylaryl, Cȝ-C₄₀-Halogenalkylaryl sind oder R¹ kann eine -OSiR₃-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und und die gleiche Bedeutung wie R¹ haben, M³ gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und i und j jeweis eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist, sowie gegebenenfalls

e) eine Organometallverbindung der Formel V

 $[M^4R^6_p]_k \qquad (V)$ 

worin

5

25

30

M<sup>4</sup> ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

 $R^6$  gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere  $C_1$ - $C_{20}$ - Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Aryl-alkyl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet, p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

- 10 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lewis-Basen der Formel (I) um solche handelt, bei denen M² für Stickstoff oder Phosphor steht.
- 3. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lewis-Basen der Formel (I) um Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin und Tri(dimethylphenyl)phosphin handelt.
- 4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff ist.
  - 5. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Organoboraluminiumverbindung handelt, bei der in der Formel (II) M<sup>3</sup> für Bor oder Aluminium steht.
    - 6. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bei den Organoboraluminiumverbindung um Verbindungen der Formeln (III) und (IV),

$$R^{1}$$
  $R^{2}$   $R^{1}$   $R^{1}$   $R^{1}$   $R^{1}$   $R^{1}$   $R^{1}$   $R^{1}$  (III)

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

50

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben, handelt.

7. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Organoboraluminiumverbindung der Formeln (III) und (IV) um

handelt.

- 8. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Organometallverbindungen der Formel (V) um Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethyl-aluminiummonochlorid,
- Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesqui-chlorid,
  Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminium-hydrid,
  Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan, handelt.
- 9. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallocen um ein unverbrücktes oder verbrücktes Metallocen der Formel (VI),

$$R^{7}_{l}$$

$$M^{1}L^{1}_{o}$$

$$R^{8}_{m} \qquad (VI)$$

worin

20 M<sup>1</sup> ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der

10

15

20

25

30

Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR<sub>3</sub><sup>12</sup> sind, worin R<sup>12</sup> gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl sind, oder R<sup>7</sup> sind eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C5-C24-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C7-C30-Arylalkyl, C7- $C_{30}$ -Alkylaryl, fluorhaltiges  $C_{1}$ - $C_{25}$ -Alkyl, fluorhaltiges  $C_{6}$ - $C_{24}$ -Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R7 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R7 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

 $R^8$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR<sub>3</sub><sup>12</sup> sind, worin R12 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C1-C40kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C7-C40-Alkylaryl oder C8-C40-Arylalkenyl sind, oder R8 sind eine C1-C<sub>30</sub> - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C7-C30-Arylalkyl, fluorhaltiges C7-C30-Alkylaryl oder C1-C12-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R8 können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R8 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann.

I gleich 5 für v = 0, und I gleich 4 für v = 1 ist, m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist.

NSDOCID: <WO\_\_\_9940129A1\_i\_>

5 .

10

15

25

30

- L1 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein Halogenatom, oder OR9, SR9, OSiR39, SiR39, PR29 oder NR29 bedeuten, worin R<sup>9</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkylgruppe, eine halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe oder eine halogenierte C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe sind, oder L<sup>1</sup> sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist, 0
- Ζ ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1, bedeutet, handelt.
- Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallocen der Formel (VI) worin Z für eine Gruppe MR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> steht, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und  $\mathsf{R}^{10}$  und  $\mathsf{R}^{11}$  gleich oder verschieden eine  $\mathsf{C}_1\text{-}\mathsf{C}_{20}\text{-kohlenwasserstoffhaltige}$  Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Trimethylsilyl bedeutet.
- 11. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich 20 bei dem Metallocen der Formel (VI) worin Z für CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>,  $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$ ,  $C(CH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2Si$ ,  $(CH_3)_2Ge$ ,  $(CH_3)_2Sn$ ,  $(C_6H_5)_2Si$ ,  $(C_6H_5)(CH_3)Si$ ,  $(C_6H_5)_2Ge$ ,  $(C_6H_5)_2Sn$ ,  $(CH_2)_4Si$ ,  $CH_2Si(CH_3)_2$ , o- $C_6H_4$  oder 2,2'- $(C_6H_4)_2$  steht.
  - 12. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid.

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid.
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4.5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdi-chlorid.

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirk-

oniumdichlorid.

- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4--acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid,
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
- 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
- 30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
  - 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
- [4-(0<sup>5</sup> -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium.

- [4-(0<sup>5</sup> -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0 <sup>5</sup> -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium,
- [4-(0<sup>5</sup>-3'-lsopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium,
- [4-(0 <sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0 <sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan, [4-(0<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium,
  - [4-(0<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium,
- [4-(0<sup>5</sup>-3=-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan,
  - 4-(0<sup>5</sup>-3=-lsopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan,
  - 4-(0<sup>5</sup>-3=-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan,
  - $4-(0^5-3=-\text{Trimethylsilyl-cyclopentadienyl})-2-\text{trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-}(0^5-4,5,6,7-\text{tetrahydroindenyl})]-dichlorotitan,$
  - 4-(0<sup>5</sup>-3=-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(0<sup>5</sup>-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium,
- (Tertbutylamido)-(tetramethyl-0<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan, (Tertbutylamido)-(tetramethyl-0<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan,
  - (Methylamido)-(tetramethyl-0 <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan, (Methylamido)-(tetramethyl-0 <sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan,
- (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan, Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid.
  - Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
  - Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
  - Tetrachloro-[1-[bis(05-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3-05-cyclopenta-2,4-dien-1-
- yliden)-3-0<sup>5</sup>-9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium,
  - Tetrachloro-[2-[bis(0<sup>5</sup>-2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(0<sup>5</sup>-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(0 <sup>5</sup>-9H-fluoren-9-yliden)hexan]dizirkonium,
  - Tetrachloro-[1-[bis(0<sup>5</sup>-1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(0<sup>5</sup>-cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(0<sup>5</sup>-9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium,

WO 99/40129

56

PCT/EP99/00725

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl 20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

WO 99/40129

PCT/EP99/00725

57

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 15 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 20 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-35 indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4´-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid 5 Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert,-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid 10 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4´-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4´-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl 15 Ethylidenbis(2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl)titandimethyl Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid) Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid) Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid) Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 20 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert,-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) 25 zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-35

indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-

- 10 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-
- 20 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)
- 30 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl)
- 30 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-
- 10 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-
- 20 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-
  - indenyl)zirkoniumdichlorid
    - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
    - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- 20 isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-
- 30 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2.5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl-
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-butylphenyl-indenyl)
  - zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl)
    zirkoniumdichlorid
    - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-
- 30 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-
- 10 indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-
- indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 99/40129 PCT/EP99/00725

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
- 10 zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)
- 20 zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10

15

20

25

30

00
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-n-hexylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-
- 30 indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-
- indenyl)zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-
- 20 adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
    - Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4´-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10

15

20

25

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-

tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10

15

20

25

30

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyltetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tertbutylnaphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

indenyl)zirkoniumdichlorid

butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-

Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4´-tert-butylphenyl-
indenyl)zirkoniumdichlorid

- Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid
  - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)
- zirkoniumdichlorid

  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)

  zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

WO 99/40129

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid 20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
zirkoniumdichlorid

	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
5	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-
	indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-
10	indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-
	indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
15	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-
	indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-
20	indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-
	indenyl)zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
25	Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
30	zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
	zirkoniumdichlorid
35	Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-
indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)
zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

WO 99/40129

78

PCT/EP99/00725

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
Oimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)zirkoniumdichlorid
oder ein Gemisch derselben, eingesetzt wird.

- 13. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 14. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung eines Polyolefins.

20

15

5

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No

PCT/EP 99/00725 CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/649 C08F10/00 IPC 6 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols). **C08F** IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1 - 14EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL Y CO) 15 June 1994 see page 9, line 19 - line 27 see examples 1,2,11-14 see page 20; table 3 see claims 1,5,7,9 1-14 WO 92 01005 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) Υ 23 January 1992 see examples 1-4 X WO 93 13140 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 1-5,13, 8 July 1993 see page 19, line 23 - line 29 see page 28 - page 30; example 4; table II see claims 1,7,8,11-13 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance Invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 07/06/1999 25 May 1999 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

GAMB, V

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Itional Application No
PCT/EP 99/00725

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X WO 97 14700 A (ALBEMARLE CORP) 24 April 1997 see examples 9,16 see claims 1,5,8,11,16	1-5,9, 13,14	
P,X  DE 197 33 017 A (HOECHST AG)  4 February 1999  see page 7 - page 8  see page 11, line 52 - line 53  see page 12, line 41 - line 48  see examples 1-4,7,8  see claims 1-8	1-14	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ational Application No
PCT/EP 99/00725

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 0601830	Α	15-06-1994	JP	6172438 A	21-06-1994	
			JP	6172439 A	21-06-1994	
			US	5449650 A	12-09-1995	
			US	5648440 A	15-07-1997	
WO 9201005	Α	23-01-1992	US	5001244 A	19-03-1991	
WO 9313140	Α	08-07-1993	CA	2126317 A	08-07-1993	
			DE	69220676 D	07-08-1997	
			DE	69220676 T	11-12-1997	
			EP	0618931 A	12-10-1994	
			ES	2104122 T	01-10-1997	
			JP	2816766 B	27-10-1998	
			JP	7501846 T	23-02-1995	
			US	5547675 A	20-08-1996	
WO 9714700	Α	24-04-1997	 US	5670682 A	23-09-1997	
			EP	0882054 A	09-12-1998	
DE 19733017	A	04-02-1999	WO	9906414 A	11-02-1999	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen PCT/EP 99/00725

A. KLASSI IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C08F10/00 C08F4/649		
Nach der In	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C08F	le )	
	ne aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROC CO) 15. Juni 1994 siehe Seite 9, Zeile 19 - Zeile 2 siehe Beispiele 1,2,11-14 siehe Seite 20; Tabelle 3 siehe Ansprüche 1,5,7,9		1-14
Y	WO 92 01005 A (EXXON CHEMICAL PAT 23. Januar 1992 siehe Beispiele 1-4	ENTS INC)	1-14
X	WO 93 13140 A (EXXON CHEMICAL PAT 8. Juli 1993 siehe Seite 19, Zeile 23 - Zeile siehe Seite 28 - Seite 30; Beispi Tabelle II siehe Ansprüche 1,7,8,11-13	29 el 4;	1-5,13, 14
	_	-/ <del></del>	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Slehe Anhang Patentlamilie	<u>.                                    </u>
* Besonder  "A" Veröffe aber r  "E" älteres Anme  "L" Veröffe scheii ander soll oo ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe dem b	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzipe Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedei kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedei kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betre "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedei kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie ir diese Verbindung für einen Fachmanr "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbei Absendedatum des internationalen Re	tworden ist und mit der  ir zum Verständnis des der  oder der ihr zugrundellegenden  utung; die beanspruchte Erlindung  chung nicht als neu oder auf  achtet werden  utung; die beanspruchte Erlindung  weit beruhend betrachtet  t einer oder mehreren anderen  in Verbindung gebracht wird und  in aheliegend ist  in Patentfamille ist
	25. Mai 1999	07/06/1999	
Name und	Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter GAMB, V	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir. stionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00725

		99/00/25
C.(Fortsetz Kategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 14700 A (ALBEMARLE CORP) 24. April 1997 siehe Beispiele 9,16 siehe Ansprüche 1,5,8,11,16	1-5,9, 13,14
Ρ,Χ	DE 197 33 017 A (HOECHST AG)  4. Februar 1999 siehe Seite 7 - Seite 8 siehe Seite 11, Zeile 52 - Zeile 53 siehe Seite 12, Zeile 41 - Zeile 48 siehe Beispiele 1-4,7,8 siehe Ansprüche 1-8	1-14
	• •	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int :ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00725

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP	0601830	A	15-06-1994	JP 6172438 A		21-06-1994
				JP	6172439 A	21-06-1994
				US	5449650 A	12-09-1995
				US	5648440 A	15-07-1997
WO	9201005	Α	23-01-1992	US	5001244 A	19-03-1991
WO	9313140	A	08-07-1993	CA	2126317 A	08-07-1993
				DE	69220676 D	07-08-1997
				DE	69220676 T	11-12-1997
				ĘΡ	0618931 A	12-10-1994
				ES	2104122 T	01-10-1997
				JP	2816766 B	27-10-1998
			•	JP	7501846 T	23-02-1995
	•			US	5547675 A	20-08-1996
WO	9714700	Α	24-04-1997	US	5670682 A	23-09-1997
				EP	0882054 A	09-12-1998
DE	19733017	A	04-02-1999	WO	9906414 A	11-02-1999